

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-77938

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 3 2 B 27/36

識別記号

1 0 2

F I

B 3 2 B 27/36

1 0 2

B 6 5 D 65/40

C 0 8 L 67/02

// (C 0 8 L 67/02

B 6 5 D 65/40

C 0 8 L 67/02

D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-243639

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月9日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(71) 出願人 000109750

デンカ化工株式会社

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地

(72) 発明者 門屋 雄一

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 デ  
ンカ化工株式会社内

(72) 発明者 杉本 裕

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 デ  
ンカ化工株式会社内

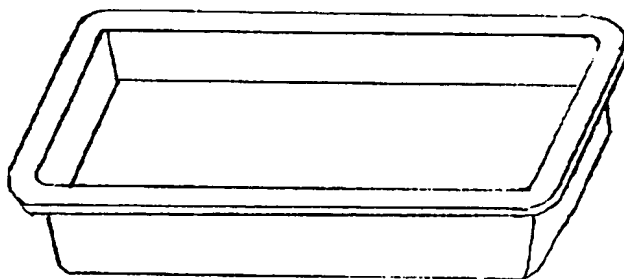
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱透明多層ポリエステルシート及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れたプラスチックシート及び成形品を提供する。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート樹脂にポリカーボネート樹脂を特定の比率に配合した樹脂組成物を基材として、片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシートにより低温における耐衝撃性が透明性を損なうことなく向上させることができる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を主成分とする樹脂組成物を基材とし、その片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシート。

【請求項 2】 請求項 1 において基材の樹脂組成物がポリエチレンテレフタレート樹脂 70～97 重量部とポリカーボネート樹脂 3～30 重量部を主成分とすることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱透明多層ポリエステルシート。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 の耐熱透明多層ポリエステルシートからなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れた多層構造シートに関するものであり、工業用途及び食品用途に広く用いられるものである。特に食品用途において、電子レンジ等で加熱、解凍されて使用される調理済み食品の包装容器及び蓋材として好適に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、透明なシートとしては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリメチルメタクリレート、スチレン系共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネートなどが知られている。これらはさまざまな包装容器として使用されているが、それぞれ一長一短があり、その応用分野は限られたものであった。

【0003】すなわち、ポリ塩化ビニルからなるシートは燃焼時に酸性ガスが発生し、環境上の問題点が多い。ポリメチルメタクリレートは耐衝撃性が不十分であり、また二次成形性に劣る。スチレン系共重合樹脂からなるシートは二次加工性が優れているが、耐衝撃性及び耐油性が劣っている。ポリエチレンテレフタレートは透明性、ガスバリア性が優れているが、耐熱性が不十分であり、また低温における耐衝撃性も劣っている。また、ポリカーボネートからなるシートは透明性、耐熱性及び耐衝撃性に優れているものの、ガスバリア性、二次加工性、経済性が劣っており、ほとんどの用途が工業用途に限定されている。

【0004】このように従来材料からなるシートには様々な問題点があり、これらを解決した透明性、耐熱性及び経済性にも優れた幅広い用途で利用することのできるシートの開発が要望されている。

【0005】このような要望に応える透明シートとしてはポリエチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる多層構造シートが既に提案されている。

【0006】特開昭 62-181129 公報には、ポリカーボネートフィルムの上にポリエチレンテレフタレート系のポリエステル樹脂フィルムを挟み、熱接着して

体とした積層フィルムを、熱成形によって容器に成形することが記載されている。この公報では、この容器はボイル及びレトルト殺菌が可能であるとしているが、本願発明者が行ったところではこの積層フィルムからなる容器はボイル及びレトルト殺菌を行うと中間層にあるポリエチレンテレフタレート系のポリエステル樹脂が結晶化してしまい、透明性が低下するという問題がある。

【0007】また、特開平 3-82530 公報には熱可塑性ポリエステルからなる中心層と、その両側にポリカーボネート層を配し、さらにその両側に熱可塑性ポリエステルからなる外層を配した多層構造シートが記載されている。公報では、この多層構造シートは耐熱性、透明性、二次加工性に優れているとしているが本願発明者が行ったところでは中芯層と最外層に用いている熱可塑性ポリエステルは耐衝撃性において温度依存性が大きく、氷点以下の温度においての耐衝撃性が劣っているという問題がある。また、この多層構造シートを製造するためには非常に大がかりな設備が必要であり、経済的な面において実用的ではない。

20 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れ、原料コスト及び製造設備的な面で経済性に優れたシートを得ることは困難であった。しかし、昨今の流通システムの進歩と電子レンジの普及にともない、加工食品の需要が増大するなか、耐熱性及び透明性に優れ、輸送時における耐衝撃性、特に氷点以下の温度においても強度があるプラスチックシートが強く要望されている。

【0009】本発明は、かかる課題を解決したものであり、耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れたプラスチックシート及び成形品を提供するものである。

30 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる目的で鋭意検討を重ねた結果、ポリエチレンテレフタレート樹脂にポリカーボネート樹脂を特定の比率に配合した樹脂組成物を基材として、片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシートにより低温における耐衝撃性が透明性を損なうことなく向上することを見いだし本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、本発明はポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を主成分とする樹脂組成物を基材とし、その片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシートおよびそれよりなる成型品である。

40 【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる基材は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を主成分とした樹脂組成物であり、その割合はポリエチレンテレフタレート樹脂 70～97 重量部、ポリカーボネート樹脂 3～30 重量部が好ましい。ポリカーボネート

樹脂の配合比が3重量部未満であると、低温時における耐衝撃性が低下するため好ましくない。また、ポリカーボネート樹脂の配合比が30重量部を超えると、透明性が低下するため好ましくない。配合方法については特に限定するものではないが、シート成形時に押出機に攪拌混合した原料を直接投入する方法、攪拌混合した原料を単軸または二軸押出機にて熔融混合してペレット化し、シート押出時に使用する方法のいずれであっても良い。

【0013】多層シートの構成比としては、基材に積層するポリカーボネート樹脂層の比率がシート全体の10〜30重量%であることが好ましい。10重量%未満であると耐熱性が低下するため好ましくなく、また30重量%を超えると二次加工性が低下し、経済的にも好ましくない。

【0014】本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂とは、主としてエチレングリコール、テレフタル酸やそのジメチルエステルから得られたものが使用できるが、この他、共重合モノマーとして、グリコール成分ならばジエチレングリコール、1,4-テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ヘプタメチレングリコールを、ジカルボン酸成分ならば、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸等をモノマーとして一部を置き換えて使用することもできる。好ましくは、グリコール成分として1,4-シクロヘキサジメタノール成分が0.1〜10モル%以下共重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂、あるいは酸性分としてイソフタル酸成分が1モル%以上10モル%以下共重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂が成形性、透明性の点で好適に使用できる。

【0015】さらに好ましくは、グリコール成分に1,4-シクロヘキサジメタノール成分が1モル%以上10モル%以下共重合されたポリエチレンテレフタレート樹脂が更に結晶化が遅くかつ衝撃強度も良く好ましい。それ以上のモル比の共重合品では結晶化が極端に遅くなって、押出加工工程や乾燥工程、リサイクル工程で融着やブロッキング現象などの支障がでたり、成形品の物性が低下するため好ましくない。

【0016】また、特に限定するものではないが、1,1,4,4-テトラクロロエタンとフェノールの混合溶媒(60:40重量比)にポリエチレンテレフタレート樹脂を溶解し30℃で測定した時の固有粘度 $[\eta]$ (以下IV値)が0.6dl/g以上1.0dl/g以上の範囲のものが好ましい。0.6dl/g以下ではシートや成形品の機械的強度が不足し割れやすくなり、1.0dl/g以上では熔融粘度が高く押出加工性が劣り、生産性が低下し望ましくない。

【0017】本発明に用いられるポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールを主原料としたもので、ホスゲン法またはエステル交換法により製造されたものである。原料のビスフェノールについては、2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メチル-ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンなどが含まれる。また、ホモポリカーボネート、カルボン酸を共重合したコポリカーボネートまたはそれらの混合物であっても良い。

【0018】本発明の多層ポリエステルシートの製造方法としては、特に限定するものではないが、通常の複数の押出成形機でフィードブロック法またはマルチマニホールド法を用いてTダイ法による共押出成形で容易に製造することができる。また、基材のポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂との樹脂組成物層と表面層のポリカーボネート樹脂層の各層間は、熔融状態において強靱に接着するため、接着剤層を使用することなしに容易に積層することができる。

【0019】また本発明の多層シートには、必要に応じて様々な添加剤を基材及びポリカーボネート樹脂層に配合しても良い。添加剤としては着色剤、顔料、染料、帯電防止剤、紫外線吸収剤、エネルギー消光剤、光拡散剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、熱安定剤、スリップ剤、アンチブロック剤、フィラー、艶消剤、難燃剤等がある。

【0020】基材層には、シート製造時に発生する本シートの耳やミスロール、或いは成形物の粉碎品を5重量%〜50重量%リサイクルすることも可能である。

【0021】本発明シートの厚さは、0.1mm〜1.5mmが好適であり、更には0.2mm〜1.0mmが好ましい。

【0022】本発明の多層シートの表面には、必要に応じて印刷インクや塗布型の防曇剤や帯電防止剤の塗布や、塗布剤の効果を上げるためにコロナ放電処理を行ったり、滑性を上げるためのシリコンオイルエマルジョンを塗布することも可能である。

【0023】本発明の多層シートを成形するには、真空成形、熱成形等通常行われているシートの成形方法を利用することにより、自由な形状に成形することができる。成形品は、耐熱性、透明性及び低温における耐衝撃性に優れているため、冷凍した食品を電子レンジで解凍する際の容器及び蓋材や、アイスクリームの容器及び蓋材として使用できる。また、ジュース、酒等の熱充填を行う容器として使用しても、熱による変形、白化が起こらないため好適に使用できる。

【0024】

【発明の効果】このように、本発明は耐熱性、透明性及び低温における衝撃強度に優れた成形用ポリエステルシートを提供するものである。本発明の耐熱透明多層ポリエステルシートは、従来のポリカーボネート樹脂やポリエチレンナフタレート樹脂のようなエンジニアリングプラスチックでなければ得られなかった耐熱性、耐衝撃性を有し、かつポリエチレンテレフタレートとほぼ同様な

透明性と二次加工性を有したシートである。また、経済的な面でも優れているため、工業用途だけでなく食品用包装材料として利用することができ、主に電子レンジで加熱、解凍をされて食される調理済み食品の包装容器及び蓋材としてなど広い用途で用いることができるものである。

#### 【0025】

【実施例】以下実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

（評価方法）シート及び成形品の物性測定は、明示しない限り、環境条件23℃、50%湿度にて次のように測定した。

#### （1）全光透過率、表面曇り度

各実施例および比較例のシート及び成形品から測定用のサンプルを切り出し、日本電色工業製曇度計を用い、JIS K-7105に準拠して測定した。

#### （2）衝撃強度

各実施例、比較例のシートからサンプルを切り出し、東洋精機社製デュボン式衝撃試験機にて1/2インチ半球状撃芯、荷重500g及び1kgを用いて、環境温度23℃、-20℃、-30℃、-40℃において測定した。結果はJIS-K7211の50%衝撃破壊エネルギー値（単位：J）で結果を表示した。

#### （3）二次加工性

各実施例、比較例のシートから単発真空成形機（浅野研究所社製FK-0431-10）にて縦150mm×横125mm×高さ30mmのトレーを作成し、その成形性について評価を行った。

○：良好

△：やや不良

\*×：不良

#### （4）耐熱性

各実施例、比較例のシートから成形した成形品をヤマト社製ファインオープンDH62にて90℃、100℃、110℃、にて10分間熱処理し、その変形度と透明性の変化を目視にて下記評価基準にて評価した。

○：変形なし

△：変形はしないが白化した

×：変形した

【0026】（実施例1～3、比較例1～4）基材の原料としてポリエチレンテレフタレート（以下PETという）樹脂（イーストマン社製PET9921、IV値=0.80）とポリカーボネート（以下PCという）樹脂（三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンS-3000）を表1に示す割合で配合し攪拌混合したものを用いた。またその基材の両面層の原料としてPC樹脂を用いた。それぞれをカワタ社製除湿乾燥機PD-30DAM、P-50DSにて水分量50ppmになるよう乾燥した。次に、両面層の原料を千代田精機社製40mm単軸押出機、基材の原料を千代田精機社製65mm単軸押出機にて押出温度260℃～300℃の範囲で同時に押出、それぞれの溶融樹脂を三和精工社製2種3層フィードブロック（厚みスリット比1：10：1）にて合流させ、700mm巾Tダイスより押出、急冷ロールにて厚み0.50mm、シート構成比：基材層82重量部/両面層18重量部（厚み方向構成比1：9：1）の2種3層シートを作成した。

#### 【0027】

#### 【表1】

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
基 材 層	PC樹脂	5	10	30	0	3	40	50		100
	PET樹脂	95	90	70	100	97	60	50	100	
面 面 層	PC樹脂	100	100	100	100	100	100	100	-	-
全光透過率(%)		89.0	88.9	88.1	90.0	90.0	88.5	88.8	90.0	90.6
曇度 (%)		2.2	2.6	6.1	1.0	1.2	15.0	22.0	1.0	1.0
テ ン シ ョ ン 衝 撃 強 度 (J)	23℃	1.96	1.91	2.18	1.96	1.95	2.15	2.16	1.84	2.40
	-20℃	2.40	2.43	2.71	2.30	2.35	2.69	2.75	1.45	2.55
	-30℃	2.80	2.70	3.00	2.58	2.69	2.88	2.95	1.30	2.80
	40℃	2.10	2.20	2.75	0.96	1.20	3.20	3.58	0.60	2.95

【0028】これらのシートの全光透過率、曇度、衝撃強度を測定した結果を表1に示す。全光透過率及び曇度については、基材中のPC樹脂の含有量が30重量部までは大きな変化は見られないが、30重量部より多くなると曇度が大きく低下している。また、衝撃強度については、-30℃まではどのシートも値の変化は見られないが、-40℃になると基材がPC樹脂の含有量が5重量部より少なくなると、大きく強度が低下している。

【0029】これらのシートを単発成形機にて図1の様な形状のトレーに成形し、二次加工性の評価を行った結\*

\* 果を表2に示す。基材のPC樹脂の含有量が30重量部より多くなると成形性がやや低下する。

【0030】また、成形品の耐熱性の比較を行った結果を表2に示す。どのシートも130℃まで変形は見られない。しかし、基材のPC樹脂の含有量が5重量部より少なくなると110℃で白化して透明性が失われているのに対し、PC樹脂の含有量が5重量部以上になると白化しなくなる。

【0031】

【表2】

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
基 材 層	PC樹脂	5	10	30	0	3	40	50		100
	PET樹脂	95	90	70	100	97	60	50	100	
両 面 層	PC樹脂	100	100	100	100	100	100	100	-	-
二次成形性		○	○	○	○	○	△	△	○	×
耐熱性 (10分)	90℃	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	100℃	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	110℃	○	○	○	△	△	○	○	×	○

(評価基準)

二次成形性

○：良好

△：やや不良

×：不良

耐熱性

○：変形、白化なし

△：変形なし、白化

×：変形、白化

【0032】(比較例5～6)実施例1の押出機を用いてそれぞれPET樹脂(比較例5)、PC樹脂(比較例6)を押出、厚み0.5mmの単層シートを作成した。評価結果を表1及び2に示す。PET樹脂単層シートは透明性、二次加工性は良好であるが、低温における衝撃強度および耐熱性が大きく劣っている。PC樹脂単層シ

ートについては、透明性、衝撃強度、耐熱性は良好であるが二次加工性が大きく劣っている。

【0033】(実施例4～5、比較例7～8)実施例2と同様の樹脂組成物(PET樹脂90重量部+PC樹脂\*

\*10重量部)を基材層とし、両面層にPC樹脂100重量部を用い、2種3層のシート構成比を表3に示す割合として、各実施例と同様の方法にてシートを作成した。そして、これらのシートの二次成形性及び成形品の耐熱性を評価した結果を表3に示す。両面層が30重量%より多くなると二次成形性が低下し、10重量%未満では耐熱性が低下し、両面層5重量%では110℃にて変形が起こる。

【0034】

【表3】

		実施 例 4	実施 例 5	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8
構成 比	基材層(重量%)	90	70	100	0	95	60
	両面層(重量%)	10	30	0	100	5	40
二次成形性		○	○	○	×	○	×
耐熱性 (10分)	90℃	○	○	×	○	○	○
	100℃	○	○	×	○	○	○
	110℃	○	○	×	○	×	○

基材層：P E T樹脂 90重量部

P C樹脂 10重量部

両面層：P C樹脂 100重量部

(評価基準)

二次成形性

○：良好

△：やや不良

×：不良

耐熱性

○：変形、白化なし

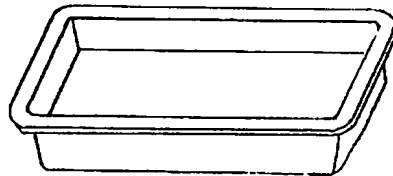
△：変形なし、白化

×：変形、白化

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で使用したトレーの形状

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 L 69:00)

(72) 発明者 長谷川 嗣夫

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 デ  
ンカ化工株式会社内